PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 99/50359**
C09D 5/00	**A2**	(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 7. Oktober 1999 (07.10.99)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/02204

(22) Internationales Anmeldedatum: 31. März 1999 (31.03.99)

(30) Prioritätsdaten:

198 14 471.7	1. April 1998 (01.04.98)	DE
199 12 661.5	20. März 1999 (20.03.99)	DE

(81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstrasse 1, D–48165 Münster (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: SIERAKOWSKI, Claudia [DE/DE]; Weichgasse 2a, D–64347 Griesheim (DE). GROSSE–BRINKHAUS, Karl–Heinz [DE/DE]; Hagenstrasse 80, D–48301 Nottuln (DE). WEGNER, Egon [DE/DE]; Breite Gasse 39, D–48143 Münster (DE). FREY, Thomas [DE/DE]; Hans–Sachs–Ring 36, D–68199 Mannheim (DE). NIEMANN, Jürgen [DE/DE]; Emil–Nolde–Weg 91 A, D–48165 Münster (DE). WOLTERING, Joachim [DE/DE]; Althausweg 121, D–48145 Münster (DE).

(74) Anwalt: MÜNCH, Volker; Lintorfer Strasse 10, D–40878 Ratingen (DE).

(54) Title: NON–IONICALLY STABILIZED TRANSPARENT POWDER–COATING DISPERSION

(54) Bezeichnung: NICHT–IONISCH STABILISIERTE PULVERKLARLACK–DISPERSION

(57) Abstract

The invention relates to an aqueous transparent powder–coating dispersion consisting of a solid, powdery component A and an aqueous component B, where component A is a transparent powder coating containing a) at least one epoxide–containing binder containing between 25 and 45 weight %, preferably between 25 and 35 weight % glycidyl–containing monomers possibly containing vinylaromatic compounds, preferably styrene; b) at least one cross–linking agent, preferably straight–chain, aliphatic dicarboxylic acids and/or polyesters having a carboxy function; and c) possibly catalysts, adjuvants, typical additives for transparent powder–coatings such as degassing agents, flow–control agents, UV absorbers, free–radical scavengers, antioxidants. Component B is an aqueous dispersion containing a) at least one non–ionic thickener and b) possibly catalysts, additives, anti–foaming agents, wetting agents, antioxidants, UV absorbers, free–radical scavengers, biocides, small quantities of solvents, flow–control agents, neutralising agents, preferably amines and/or water–retention agents, and c) a dispersing agent in the form of a non–ionic polyurethane dispersion.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine wäßrige Pulverklarlack–Dispersion bestehend aus einer festen, pulverförmigen Komponente A und einer wäßrigen Komponente B, wobei Komponente A ein Pulverklarlack ist enthaltend a) wenigstens ein epoxidhaltiges Bindemittel mit einem Gehalt von 25 bis 45 Gew.–%, vorzugsweise 25 bis 35 Gew.–% an glycidylhaltigen Monomeren ggf. mit einem Gehalt an vinylaromatischen Verbindungen, vorzugsweise Styrol, b) wenigstens ein Vernetzungsmittel, vorzugsweise geradkettige, aliphatische Dicarbonsäuren und/oder carboxyfunktionelle Polyester und c) ggf. Katalysatoren, Hilfsstoffe, pulverklarlacktypische Additive wie Entgasungsmittel, Verlaufsmittel, UV–Absorber, Radikalfänger, Antioxidantien und Komponente B eine wäßrige Dispersion ist enthaltend a) wenigstens einen nicht–ionischen Verdicker und b) ggf. Katalysatoren, Hilfsstoffe, Entschäumungsmittel, Netzmittel, Antioxidantien, UV–Absorber, Radikalfänger, Biozide, geringe Mengen Lösemittel, Verlaufsmittel, Neutralisierungsmittel, vorzugsweise Amine und/oder Wasserrückhaltemittel und c) ein Dispergiermittel in Form einer nicht–ionischen Polyurethandispersion.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	**ES**	Spanien	**LS**	Lesotho	**SI**	Slowenien
AM	Armenien	**FI**	Finnland	**LT**	Litauen	**SK**	Slowakei
AT	Österreich	**FR**	Frankreich	**LU**	Luxemburg	**SN**	Senegal
AU	Australien	**GA**	Gabun	**LV**	Lettland	**SZ**	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MC**	Monaco	**TD**	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	**GE**	Georgien	**MD**	Republik Moldau	**TG**	Togo
BB	Barbados	**GH**	Ghana	**MG**	Madagaskar	**TJ**	Tadschikistan
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**MK**	Die ehemalige jugoslawische	**TM**	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland		Republik Mazedonien	**TR**	Türkei
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**ML**	Mali	**TT**	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	**IE**	Irland	**MN**	Mongolei	**UA**	Ukraine
BR	Brasilien	**IL**	Israel	**MR**	Mauretanien	**UG**	Uganda
BY	Belarus	**IS**	Island	**MW**	Malawi	**US**	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	**IT**	Italien	**MX**	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	**JP**	Japan	**NE**	Niger	**UZ**	Usbekistan
CG	Kongo	**KE**	Kenia	**NL**	Niederlande	**VN**	Vietnam
CH	Schweiz	**KG**	Kirgisistan	**NO**	Norwegen	**YU**	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	**KP**	Demokratische Volksrepublik	**NZ**	Neuseeland	**ZW**	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	**PL**	Polen		
CN	China	**KR**	Republik Korea	**PT**	Portugal		
CU	Kuba	**KZ**	Kasachstan	**RO**	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	**LC**	St. Lucia	**RU**	Russische Föderation		
DE	Deutschland	**LI**	Liechtenstein	**SD**	Sudan		
DK	Dänemark	**LK**	Sri Lanka	**SE**	Schweden		
EE	Estland	**LR**	Liberia	**SG**	Singapur		

Nicht-ionisch stabilisierte Pulverklarlack-Dispersion

Die vorliegende Erfindung betrifft eine nicht-ionisch stabilisierte Pulverklarlack-Dispersion, die sich insbesondere als Überzug für mit Wasserbasislack beschichtete Automobilkarosserien eignet.

Für die Beschichtung von Automobilkarosserien werden heute vorzugsweise Flüssiglacke verwendet. Diese verursachen zahlreiche Umweltprobleme aufgrund ihres Lösemittelgehaltes. Dies gilt auch für die Fälle des Einsatzes von Wasserlacken.

Aus diesem Grund sind in den letzten Jahren vermehrte Anstrengungen unternommen worden, für die Beschichtung Pulverlacke zu verwenden. Die Ergebnisse sind jedoch bisher nicht zufriedenstellend, insbesondere sind zur Erzielung eines gleichmäßigen Aussehens erhöhte Schichtdicken erforderlich. Auf der anderen Seite bedingt der Einsatz von pulverförmigen Lacken eine andere Applikationstechnologie. Die für Flüssiglacke ausgelegten Anlagen können daher hierfür nicht verwendet werden. Daher ist man bestrebt, Pulverlacke in Form wäßriger Dispersionen zu entwickeln, die sich mit Flüssiglacktechnologien verarbeiten lassen.

Aus der US-Patentschrift 4268542 ist beispielsweise ein Verfahren bekannt, bei dem eine Pulverlack-Slurry verwendet wird, die sich für die Beschichtung von Automobilen eignet. Hierbei wird zunächst eine herkömmliche Pulverschicht auf die Karosserie aufgetragen und als zweite Schicht die Klarlack-Slurry. Bei dieser Klarlack-Slurry auf Basis von Acrylatharzen werden ionische Verdicker verwendet. Ferner weisen diese in einem der Beispiele einen Gehalt von 0,5 bis 30 % an glycidylhaltigen Monomeren auf. Zudem muß mit hohen Einbrenntemperaturen (über 160° C) gearbeitet werden.

Aus der DE-OS 196 13 547 ist eine wäßrige Pulverlack-Dispersion bekannt, die die genannten Anforderungen erfüllt. Die dort beschriebene Pulverklarlack-Dispersion zeigt jedoch nach der Applikation und Vernetzung ebenso wie die bisher bekannten festen Pulverklarlacke geringe Werte hinsichtlich der Anätzbeständigkeit gegenüber Wasser, Baumharz und Schwefelsäure auf. Außerdem zeigt das System eine Neigung zur Vergilbung.

Aus der nicht veröffentlichten deutschen Patentanmeldung 19518392.4 ist ferner eine Pulverklarlack-Dispersion bekannt, die aus zwei Komponenten zusammengesetzt ist. Die erste Komponente umfaßt epoxidhaltiges Bindemittel, Vernetzungsmittel sowie Katalysatoren, Hilfsstoffe und Additive. Die zweite Komponente ist ein nicht-ionischer Verdicker, der ggfs. im Gemisch mit Katalysatoren, Hilfsstoffen, Entschäumungsmitteln, Netzmitteln, Antioxidantien, UV-Adsorbern, Radikalfängern, Bioziden, Lösemitteln, Verlaufsmitteln, Neutralisationsmitteln vorliegt. Als Dispersionshilfsmittel werden vorzugsweise carboxyfunktionelle Dispergiermittel verwendet.

Die bisherigen Pulverklarlacke enthalten in der Regel Dispergiermittel auf der Basis von ionisch stabilisierten Polymeren. Diese führen bei der Naß-in-Naß-Applikation zu Rißbildungen im Klarlack. Zusätzliche Schwierigkeiten sind die Sedimentationsneigung und die Pumpbarkeit der Lackdispersion.

Im folgenden wird der Begriff Pulverklarlack-Dispersion als Synonym für Pulverklarlack-Slurry verwendet.

Die vorliegende Erfindung hat sich nunmehr die Aufgabe gestellt, eine wäßrige Pulverklarlack-Dispersion zur Verfügung zu stellen, die sich mit der bisherigen Flüssiglacktechnologie auf Automobilkarosserien auftragen läßt, insbesondere bereits bei Temperaturen von 130°C einbrennbar ist

und vor allem nach der Naß-in-Naß-Applikation nicht zu Rißbildungen im Klarlack führt.

Diese Aufgabe wird gelöst durch eine wäßrige Pulverklarlack-Dispersion bestehend aus einer festen, pulverförmigen Komponente A und einer wäßrigen Komponente B, wobei

Komponente A. ein Pulverklarlack ist enthaltend

a) wenigstens ein epoxidhaltiges Bindemittel mit einem Gehalt von 25 bis 45 %, vorzugsweise 30 bis 35 % an glycidylhaltigen Monomeren ggf. mit einem Gehalt an vinylaromatischen Verbindungen, vorzugsweise Styrol,

b) wenigstens ein Vernetzungsmittel, vorzugsweise geradkettige, aliphatische Dicarbonsäuren, carboxyfunktionelle Polyester und/oder Tris(alkoxycarbonylamino)Triazin und

c) ggfs. Katalysatoren, Hilfsstoffe, pulverklarlacktypische Additive, wie Entgasungsmittel, Verlaufsmittel, UV-Absorber, Radikalfänger, Antioxidantien

und

Komponente B. eine wäßrige Dispersion ist enthaltend

a) wenigstens einen nicht-ionischen Verdicker und

b) ggf. Katalysatoren, Hilfsstoffe, Entschäumungsmittel, Dispersionshilfsmittel, Netzmittel, Antioxidantien, UV-Absorber, Radikalfänger, geringe Mengen Lösemittel, Verlaufsmittel, Biozide und/oder Wasserrückhaltemittel,

c) ein Dispergiermittel in Form einer nicht-ionischen Polyurethandispersion

Bevorzugt werden erfindungsgemäß folgende Mengenverhältnisse:

Komponente A

a) 60-80 Teile

b) 15-30 Teile

c) 3-10 Teile

Komponente B
20-50 Teile Komponente a
80-50 Teile Komponente b
20-50 Teile Komponente c
1000-5000 Teile Destilliertes Wasser

Die Dispersion enthält vorzugsweise
25-100 Teile Komponente A
100 Teile Komponente B

Als epoxifunktionelles Bindemittel für den festen Pulverklarlack, der zur Herstellung der Dispersion verwendet wird, sind beispielsweise epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharze geeignet, die durch Copolymerisation von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer, das mindestens eine Epoxidgruppe im Molekül enthält, mit mindestens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Monomer, das keine Epoxidgruppe im Molekül enthält, herstellbar sind, wobei mindestens eines der Monomere ein Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure ist. Derartige epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharze sind z.B. bekannt aus EP-A-299 420, DE-B-22 14 650, DE-B-27 49 576, US-A-4,091,048 und US-A-3,781,379).

Als Beispiele für ethylenisch ungesättigte Monomere, die keine Epoxidgruppe im Molekül enthalten, werden Alkylester der Acryl- und Methacrylsäure, die 1 bis 20 Kohlenstoffatome im Alkylrest enthalten, insbesondere Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und 2-Ethylhexylmethacrylat genannt. Weitere Beispiele für ethylenisch ungesättigte Monomere, die keine Epoxidgruppen im Molekül enthalten sind, Säureamide, wie z.B. Acrylsäure- und Methacrylsäureamid, vinylaromatische Verbindungen, wie Styrol, Methylstyrol und Vinyltoluol, Nitrile, wie Acrylnitril und Methacrylnitril, Vinyl- und Vinylidenhalogenide, wie Vinylchlorid und Vinylidenfluorid, Vinylester, wie z.B. Vinylacetat und

hydroxylgruppenhaltige Monomere, wie z.B. Hydroxyethylacrylat und Hydroxyethylmethacrylat.

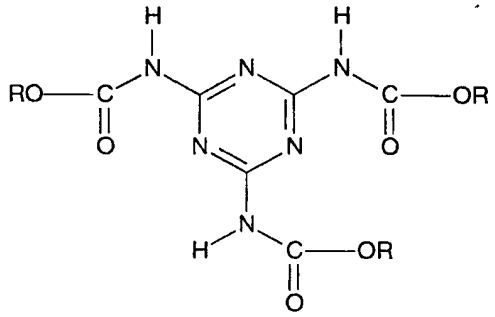
Das epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharz weist üblicherweise ein Epoxidäquivalentgewicht von 400 bis 2500, vorzugsweise 420 bis 700, ein zahlenmittleres Molekulargewicht (gelpermeationschromatographisch unter Verwendung eines Polystyrolstandards bestimmt) von 2.000 bis 20.000, vorzugsweise von 3.000 bis 10.000, und eine Glasübergangstemperatur (T_G) von 30 bis 80, vorzugsweise von 40 bis 70, besonders bevorzugt von 40 bis 60°C auf (gemessen mit Hilfe der differential scanning calometrie (DSC). Ganz besonders bevorzugt werden ca. 50°C. Zum Einsatz können auch Gemische aus zwei oder mehr Acrylatharzen kommen.

Das epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharz kann nach allgemein gut bekannten Methoden durch Polymerisation hergestellt werden.

Als Vernetzer sind Carbonsäuren, insbesondere gesättigte, geradkettige, aliphatische Dicarbonsäuren mit 3 bis 20 C-Atomen im Molekül geeignet. Ganz besonders bevorzugt wird Dodecan-1,12-disäure eingesetzt. Zur Modifizierung der Eigenschaften der fertigen Pulverklarlacke können ggf. noch andere Carboxylgruppen enthaltende Vernetzer eingesetzt werden. Als Beispiele hierfür seien gesättigte verzweigte oder ungesättigte geradkettige Di- und Polycarbonsäuren sowie Polymere mit Carboxylgruppen genannt.

Als Vernetzer können auch Tris(Alkoxycarbonylamino)Triazine gemäß der US-PS 4 939 213, der US-PS 5 084 541 und der EP 0 624 577 eingesetzt werden.

Hierbei handelt es sich um Tris(Alkoxycarbonylamino)Triazine der Formel



wobei R=Methyl, Butyl-, Ethylhexyl-Gruppen bedeuten. Ebenso können Derivate der genannten Verbindungen zum Einsatz kommen.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind die Methyl-, Butyl-Mischester. Diese haben gegenüber der reinen Methylestern den Vorzug der besseren Löslichkeit, in Polymerschmelzen und Butyl-Ethylhexyl-Mischester. Bevorzugt sind erfindungsgemäß auch die reinen Butylester.

Die Tris(Alkoxycarbonylamino)Triazine und deren Derivate können erfindungsgemäß auch im Gemisch mit herkömmlichen Vernetzungsmitteln eingesetzt werden (Komponente C). Hier kommen insbesondere von den Tris(Alkoxycarbonylamino)Triazinen verschiedene blockierte Polyisocyanate in Betracht.

Ebenso sind Aminoplastharze z.B. Melamine, einsetzbar. Im Prinzip kann jedes für transparente Decklacke geeignete Aminoplastharz oder eine Mischung aus solchen Aminoplastharzen eingesetzt werden.

Alle genannten Vernetzer können einzeln oder in beliebigen Kombinationen untereinander Verwendung finden.

Ferner sind auch Pulverklarlacke geeignet, die einen epoxifunktionellen Vernetzer und ein säurefunktionelles Bindemittel enthalten.

Als säurefunktionelles Bindemittel sind beispielsweise saure Polyacrylatharze geeignet, die durch Copolymerisation von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer, das mindestens eine Säuregruppe im Molekül enthält, mit mindestens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Monomer, das keine Säuregruppe im Molekül enthält, herstellbar sind.

Das epoxidgruppenhaltige Bindemittel bzw. der epoxidgruppenhaltige Vernetzer und das Carboxyl- bzw. das Bindemittel werden üblicherweise in einer solchen Menge eingesetzt, daß pro Äquivalent Epoxidgruppen 0,5 bis 1,5, vorzugsweise 0,75 bis 1,25 Äquivalente Carboxylgruppen vorliegen. Die Menge an vorliegenden Carboxylgruppen kann durch Titration mit einer alkoholischen KOH-Lösung ermittelt werden.

Erfindungsgemäß enthält das Bindemittel vinylaromatische Verbindungen, insbesondere Styrol . Um die Gefahr der Rißbildung zu begrenzen, liegt der Gehalt jedoch nicht über 35 Gew.-%. Bevorzugt werden 10 bis 25 Gew.-%.

Die festen Pulverlacke enthalten ggf. einen oder mehrere geeignete Katalysatoren für die Epoxidharz-Aushärtung. Geeignete Katalysatoren sind Phosphoniumsalze organischer oder anorganischer Säuren, quarternäre Ammoniumverbindungen Amine, Imidazol und Imidazolderivate. Die Katalysatoren werden im allgemeinen in Anteilen von 0,001 Gew.-% bis etwa 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Epoxidharzes und des Vernetzungsmittels, eingesetzt.

Beispiele für geeignete Phosphonium-Katalysatoren sind Ethyltriphenylphosphoniumiodid, Ethyltriphenylphosphoniumchlorid, Ethyltriphenylphosphoniumthiocyanat, Ethyltriphenylphosphonium-Acetat-Essigsäurekomplex, Tetrabutylphosphoniumiodid, Tetrabutylphosphoniumbromid und Tetrabutylphosphonium-Acetat-Essigsäurekomplex.

Diese sowie weitere geeignete Phosphonium Katalysatoren sind z.B. beschrieben in US-PS 3,477,990 und US-PS 3,341,580.

Geeignete Imidazol-Katalysatoren sind beispielsweise 2-Styrylimidazol, 1-Benzyl-2-methylimidazol, 2-Methylimidazol und 2-Butylimidazol. Diese sowie weitere Imidazol-Katalysatoren sind z.B. beschrieben in dem belgischen Patent Nr. 756,693.

Außerdem können die festen Pulverlacke ggf. noch Hilfsmittel und Additive enthalten. Beispiele hierfür sind Verlaufsmittel, Antioxidantien, UV-Absorber, Radikalfänger, Rieselhilfen und Entgasungsmittel, wie beispielsweise Benzoin.

Geeignet sind Verlaufsmittel auf der Basis von Polyacrylaten, Polysiloxanen bzw. Fluorverbindungen.

Einsetzbare Antioxidantien sind Reduktionsmittel wie Hydraziene und Phosphorverbindungen sowie Radikalfänger z.B. 2,6 Di-tert-Butylphenol-Derivate.

Verwendbare UV-Adsorber sind bevorzugt Triazine und Benztriphenol.

Als Radikalfänger sind bevorzugt 2,2,6,6-Tetramethylpiperdinderivate einsetzbar.

Außerdem können die festen Pulverlacke ggf. noch Hilfsmittel und Additive enthalten. Beispiele hierfür sind Verlaufsmittel, Antioxidantien, UV-Absorber, Radikalfänger, Rieselhilfen und Entgasungsmittel, wie beispielsweise Benzoin.

Die Komponente B enthält einen nicht-ionischen Verdicker a). Beispiele hierfür sind modifizierte Cellulosen, Polyurethanverdicker.

Strukturmerkmale solcher Assoziativ-Verdicker a) sind:

aa) ein hydrophiles Gerüst, das eine ausreichende Wasserlöslichkeit sicherstellt und

ab) hydrophobe Gruppen, die zu einer assoziativen Wechselwirkung im wäßrigen Medium fähig sind.

Als hydrophobe Gruppen werden beispielsweise langkettige Alkylreste, wie z.B. Dodecyl-, Hexadecyl- oder Octadecyl-Reste, oder Alkarylreste, wie z.B. Octylphenyl- oder Nonylphenyl-Reste eingesetzt.

Als hydrophile Gerüste werden vorzugsweise Polyacrylate, Celluloseether oder besonders bevorzugt Polyurethane eingesetzt, die die hydrophoben Gruppen als Polymerbausteine enthalten.

Ganz besonders bevorzugt sind als hydrophile Gerüste Polyurethane, die Polyetherketten als Bausteine enthalten, vorzugsweise aus Polyethylenoxid.

Bei der Synthese solcher Polyetherpolyurethane dienen die Di- und oder Polyisocyanate, bevorzugt aliphatische Diisocyanate, besonders bevorzugt ggf. alkylsubstituierte 1,6-Hexamethylendiisocyanat, zur Verknüpfung der Hydroxylgruppen-terminierten Polyetherbausteine untereineinander und zur Verknüpfung der Polyetherbausteine mit den hydrophoben Endgruppenbausteinen, die beispielsweise monofunktionelle Alkohole und/oder Amine mit den schon genannten langkettigen Alkylresten oder Aralkylresten sein können.

Bekanntermaßen sind die nicht-ionischen Assoziativverdicker durch die Gestaltung ihrer hydrophoben Gruppen so ausgelegt, daß sie sowohl Hydrophob/hydrophob-Wechselwirkungen zu den in der Pulverlack-Dispersion enthaltenen festen Partikeln als auch untereinander ausbilden können. Dadurch wird ein dreidimensionales Netzwerk aufgebaut und steuert. Des weiteren müssen die Assoziativverdicker einen so hohen Gehalt an hydrophilen Gruppen aufweisen, daß sie sich homogen im Wasser verteilen und keine Phasenseparation zum Wasser hin auftritt. Beispiele geeigneter nicht-ionischer Assoziativverdicker und ihr Wirkungsmechanismus werden im Detail in dem Lehrbuch „Lackadditive“

von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998 beschrieben.

Weiterhin kann die Komponente B Katalysatoren, Verlaufsmittel, Antioxidantien, UV-Absorber, Radikalfänger und Netzmittel enthalten. Im wesentlichen kommen hier die bereits für die Komponente A aufgezählten Stoffe in Betracht.

Ferner können der Komponente B Hilfsstoffe, Entschäumungsmittel, Biozide, Lösungs- und Neutralisationsmittel zugesetzt sein.

Als Entschäumungsmittel kommen bevorzugt modifizierte Polysiloxane in Betracht.

Verwendbare Neutralisationsmittel sind Amine, Ammoniak und Metallhydroxide.

Erfindungswesentlich ist schließlich der Zusatz der Dispergiermittel c). Hierbei handelt es sich um Verbindungen auf Basis von Polyurethanen.

Die erfindungswesentlichen nicht-ionischen Dispergiermittel c) in Form einer Polyurethandispersion unterscheiden sich von den nicht-ionischen Assoziativverdickern in zweierlei Hinsicht:

1. Die hydrophoben Gruppen der Dispergiermittel c) sind so ausgelegt, daß bevorzugt Hydrophob/hydrophob-Kontakte zu den in der Pulverlack-Dispersion enthaltenen Partikeln ausgebildet werden, so daß kein dreidimensionales Netzwerk entsteht, wie es für die Assoziativverdicker typisch ist.
2. Die Hydrophilie ist reduziert. Es sind nur so viele hydrophile Gruppen in dem Dispergiermittel c) enthalten, daß die Partikel von den hydrophilen Strukturelementen umhüllt und abgeschirmt werden. Die hydrophilen Strukturelemente sind in ihrer Wirkung nicht so stark, daß sie die hydrophoben Strukturelemente von den Partikeln ablösen und in die wäßrige Phase einbringen können. Anschaulich äußert sich die

vergleichsweise niedrige Hydrophilie durch die Ausbildung einer zweiten Phase in Wasser durch die Dispergiermittel als solche.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyurethanharze c) bestehen vorzugsweise aus

1. wenigstens einer organischen Komponente mit wenigstens zwei reaktiven Wasserstoffatomen,
2. einem monofunktionalen Ether und
3. einem Polyisocyanat.

Die organische Komponente der Polyurethanzusammensetzung c) umfaßt ein Polyesterpolyol, ein niedermolekulares Diol und/oder Triol oder Gemische davon. Ggfs. kann ein trifunktionales Hydroxylgruppen enthaltendes Monomer eingesetzt werden.

In einer zweiten bevorzugten Ausführungsform umfaßt das Polyurethan c)

1. wenigstens eine organische Komponente mit wenigstens zwei reaktiven Wasserstoffatomen,
2. einen nicht-ionischen Stabilisator, d.h. ein nicht-ionisches Dispergiermittel c) der hergestellt wird durch Reaktion
 i. eines monofunktionalen Polyethers mit einer Polyisocyanat enthaltenden Komponente zur Erzeugung eines Isocyanatzwischenproduktes und
 ii. einer Komponente mit wenigstens einer aktiven Amin- und wenigstens zwei aktiven Hydroxylgruppen und
3. wenigstens einer Polyisocyanat enthaltenden Komponente.

Die organische Komponente umfaßt vorzugsweise Polyetherpolyesterpolyol, ein niedermolekulares Diol und/oder Triol oder Gemische davon.

Die Polyesterkomponente kann hergestellt werden durch Reaktion wenigstens einer Dicarbonsäure und wenigstens einer Alkoholkomponente, wobei der Alkohol wenigstens zwei Hydroxylgruppen

enthält. Die Carbonsäurekomponente enthält zwei oder mehr Carboxylgruppen. Beispiele geeigneter Dicarbonsäuren sind Dimerfettsäuren und cycloaliphatische Dicarbonsäuren wie Isophthalsäure.

Zusätzlich zu den Carbonsäuren kann das Polyesterharz auch ein oder mehr niedermolekulare Diole oder Triole enthalten. Einsetzbar ist grundsätzlich jedes Polyol.

Die eingesetzten Polyesterharze oder Gemische der Polyesterharze enthalten vorzugsweise endständige Hydroxylgruppen. Dies wird bewirkt durch Zusatz eines Überschusses an Polyolen.

Zur Synthese der Polyester können sowohl Monocarbonsäuren als auch Monoalkohole eingesetzt werden. Vorzugsweise sind die Monocarbonsäuren und/oder Monoalkohole jedoch in einer sehr geringen Gewichtsmenge in dem Polyesterharz enthalten.

Die vorzugsweise eingesetzten Polyesterdiolkomponenten umfassen zwischen 20 und 80 Gew.-% des Polyurethanharzes. Vorzugsweise liegen die Mengen zwischen 50 und 70 Gew.-%. Ganz besonders bevorzugt werden 55 bis 65 Gew.-%.

Zur Herstellung des Polyurethans c) werden Polyesterpolyole mit einem Molekulargewicht zwischen 500 und 5000 eingesetzt. Bevorzugt werden Molekulargewichte zwischen 1000 und 3500.

Zusätzlich zu den Polyesterdiolen können die Polyurethanharze weitere organische Komponenten mit wenigstens zwei reaktiven Wasserstoffatomen enthalten. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Diole und Triole, Thiole und/oder Amine oder Gemische dieser Stoffe. Die Komponenten, die zur Synthese der Polyesterkomponente eingesetzt werden, können auch als separate Komponenten hier zum Einsatz kommen. D.h., als zusätzliche organische Komponente in dem

Polyurethan kommen auch Di- oder Trialkohole, wie z.B. Neopentylglykol oder 1,6-Hexandiol oder Trimethylolpropan in Betracht.

Das Molekulargewicht der eingesetzten Diole und/oder Triole in dem Polyurethanharz liegt zwischen 0 und 20 Gew.-%. Bevorzugt werden 1 bis 6 Gew.-%.

Das Polyurethanharz enthält ferner Polyisocyanate, insbesondere Diisocyanate. Die Isocyanate liegen zwischen 5 und 40 Gew.-% bezogen auf die Polyurethanmasse. Besonders bevorzugt werden 10 bis 30 Gew.-% und ganz besonders 10 bis 20 Gew.-%. Zur Herstellung des Polyurethans wird schließlich ein monofunktioneller Polyether eingesetzt.

In einer zweiten Variante wird ein nicht-ionischer Stabilisator c) hergestellt, in dem vorzugsweise ein monofunktionaler Polyether mit einem Diisocyanat zur Reaktion gebracht wird. Das entstandene Reaktionsprodukt wird sodann mit einer Komponente umgesetzt, die wenigstens eine aktive Amingruppe und wenigstens zwei aktive Hydroxylgruppen enthält.

In einer besonderen Ausführungsform umfaßt das Polyurethan c) eine Reaktionsprodukt aus:

1. Einem Polyesterpolyol, welches seinerseits ein Reaktionsprodukt aus einer Carbonsäure mit wenigstens zwei Carboxylgruppen und einer Komponente mit wenigstens zwei Hydroxylgruppen,
2. wenigstens einer niedermolekularen Komponente mit wenigstens zwei Hydroxylgruppen,
3. wenigstens einer polyisocyanathaltigen Komponente,
4. einem nicht-ionischen Stabilisator, hergestellt durch Reaktion eines monofunktionalen Ethers mit einem Polyisocyanat und anschließender Umsetzung des erhaltenen Reaktionsprodukts mit einer Komponente, die wenigstens eine aktive Amin- und wenigstens zwei aktive Hydroxylgruppen enthält.

In einer vierten Variante umfaßt das Polyurethan c) ein Reaktionsprodukt aus

1. einem Polyesterpolyol,
2. wenigstens einem niedermolekularen Diol oder Triol,
3. einem Polyisocyanat,
4. einem Trihydroxygruppen enthaltenden Monomer,
5. einem monofunktionalen Hydroxygruppen enthaltenden Polyether.

Die Polyester werden synthetisiert mit den oben beschriebenen Carboxylsäurekomponenten und einem Überschuß an Polyolen. Der Überschuß an Polyolen wird so gewählt, daß vorzugsweise endständige Hydroxylgruppen entstehen. Die Polyole haben vorzugsweise eine Hydroxylfunktionalität von wenigstens zwei.

Das Polyesterharz besteht vorzugsweise aus einem oder mehreren Polyolen, vorzugsweise aus einem Diol. Vorzugsweise eingesetzte Diole sind Alkylenglykole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol und Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol oder andere Glykole, wie Bisphenol-A, Cyclohexandimethanol, Caprolactondiol, hydroxyalkyliertes Bisphenol und ähnliche Verbindungen.

Die niedermolekularen vorzugsweise erfindungsgemäß eingesetzten Diole sind aus dem Stand der Technik bekannt. Hierzu zählen aliphatische Diole, vorzugsweise Alkylenpolyole mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen. Beispiele hierfür sind 1,4-Butandiol, cycloaliphatische Diole, wie 1,2-Cyclohexandiol und Cyclohexandimethanol.

Als organische Polyisocyanate kommen erfindungsgemäß vorzugsweise solche in Betracht, die wenigstens zwei Isocyanatgruppen umfassen. Insbesondere werden die Isocyanate bevorzugt, z.B. p-Phenylendiisocyanate, Biphenyl 4,4´-Diisocyanate, Toluoldiisocyanate, 3,3´-Dimethyl-4,4 Biphenylendiisocyanate, 1,4-Tetramethylendiisocyanate, 1,6-Hexamethylendiisocyanate, 2,2,4-Trimethylhexan-1,6-Diisocyanate, Methylen-bis-(phenylisocyanate), 1,5-

Naphthalendiisocyanate, Bis(isocyanatoethylfumarate), Isophorondiisocyanate und Methylen-bis-(4-Cyclohexylisocyanate).

Neben den genannten Diisocyanaten werden auch andere multifunktionale Isocyanate verwendet. Beispiele sind 1,2,4 Benzentriisocyanate und Polymethylenpolyphenylisocyanate.

Besonders bevorzugt ist der Einsatz von aliphatischen Diisocyanaten, z.B. 1,6- Hexamethylendiisocyanat, 1,4-Butylendiisocyanat, Methylen-bis-(4-Cyclohexylisocyanat), Isophorondiisocyanat und 2,4-Toluoldiisocyanat.

Längerkettige Polyurethanharze c) können erhalten werden durch Kettenverlängerung mit diol- und/oder triolgruppenenthaltenden Komponenten. Besonders bevorzugt werden Kettenverlängerungsmittel mit wenigstens zwei aktiven Hydrogengruppen, z.B. Diolen, Thiolen, Diaminen oder Gemischen dieser Stoffe, z.B. Alkanolaminen, Aminoalkylmercaptanen, Hydroxyalkylmercaptanen und ähnlichen Verbindungen.

Beispiele für als Kettenverlängerungsmittel eingesetzte Diole sind 1,6-Hexandiol, Cyclohexandimethylol und 1,4-Butandiol. Ein besonders bevorzugtes Diol ist Neopentylglykol.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyether sind vorzugsweise mono- oder difunktionelle Polyether. Zu den monofunktionellen zählen beispielsweise solche, hergestellt werden durch Polymerisation von Ethylenoxiden, Propylenoxiden oder Gemischen hiervon. Ein Beispiel für einen geeigneten Polyether ist Methoxypolyethylenglykol der unter dem Markennamen Carbowax® MPEG 2000 von der Firma Union Carbide Chemicals.

Das beschriebene Polyurethanprodukt c) kann mit herkömmlichen Vernetzern vermischt werden. Hierzu zählen vorzugsweise Aminoplastharze, z.B. Melamin. Ebenso können Kondensationsprodukte

anderer Amine und Amide eingesetzt werden, z.B. Aldehydkondensate von Triazinen, Diazinen, Triazolen, Guanidinen, Guanaminen oder alkyl- und arylsubstituierte Derivate solcher Komponenten. Eine Beispiele solcher Komponenten sind N,N´-Dimethylharnstoff, Dicyandiamide, 2-Chloro-4,6-Diamino-1,3,5-Triazine, 6-Methyl-2,4-Diamino-,1,3,5-Triazine, 3,5-Diamino-Triazole, Triaminopyrimidine, 2-Mercapto-4,6-Diaminopyrimidine, 2,4,6-Triethyltriamino-1,3,5-Triazine und ähnliche Stoffe.

Als Aldehyd kommen vorzugsweise Formaldehyde in Betracht. Ebenso können Acetaldehyde, Crotonaldehyde, Acrolein, Benzaldehyde, Furfural zum Einsatz kommen.

Die Amin-Aldeyhdkondensationsprodukte können Methylol oder ähnliche Alkoholgruppen enthalten. Beispiele für einsetzbare Alkohole sind Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Pentanol, Hexanol, Heptanol, Benzylalkohol und aromatische Alkohole, cyclische Alkohole, wie Cyclohexanol, Monoether oder Glykole sowie substituierte Alkohole, z.B. 3-Chloropropanol.

Neben den genannten Isocyanaten können erfindungsgemäßen auch blockierte Polyisocyanate als Vernetzungsmittel eingesetzt werden. Hierzu zählen beispielsweise organische Polyisocyanate wie Trimethylen-, Tetramethylen-, Hexamethylen-, 1,2-Propylen-, 1,2-Butylen und 2,3-Butylen-Diisocyanate. Ebenso sind einsetzbare Cycloalkenkomponenten wie 1,3-Cyclopentan-, 1,4-Cyclohexan- und 1,2-Cyclohexandiisocyanate. Ferner sind aromatische Komponenten wie Phenylen-, p-Phenylen-, 4,4´-Diphenyl-, 1,5-Naphthalen und 1,4-Naphthalendiisocyanate verwendbar. Darüber hinaus kommen aliphatisch-aromatische Komponenten wie 4,4´-Diphenylenmethan, 2,4- oder 2,6- Tolylen oder Gemische hiervon, 4,4´-Toluidin und 1,4 Xylylendiisocyanate in Betracht. Weitere Beispiele sind kernsubstituierte aromatische Komponenten wie 4,4´-Diphenyletherdiisocyanate und Chlordiphenylendiisocyanate. Einsetzbare Triisocyanate sind Triphenylmethan-4,4´, 4´´-Triisocyanate, 1,3,5-

Triisocyanatbenzene und 2,4,6-Triisocyanattoluol. Verwendbare Tetraisocyanate sind schließlich 4,4´-Diphenyl-dimethylmethan, 2,2´-, 5,5´-Tetraisocyanate.

Als Blockierungsmittel können aliphatische, cycloaliphatische aromatische Alkylmonoalkohole eingesetzt werden. Hierzu zählen beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Chlorethyl-, Propyl-, Butyl-, Cyclohexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl 3,3,5-Trimethylhexanol, Decyl- und Lauryl-Alkohole. Als phenolische Komponenten sind z.B. Phenole oder substituierte Phenole verwendbar. Beispiele hierfür sind Kresol, Xylenol, Nitrophesol, Chlorphenol, Ethylphenol, 1-Butylphenol und 2,5-Di-t-Butyl-4-Hydroxytoluol.

Weitere geeignete Blockierungsmittel sind tertiäre Hydroxylamine, z.B. Diethylethanolamin und Oxime, wie Methylethylketonoxim, Acetonoxim und Cyclohexanonoxim.

Die beschriebenen Vernetzungsmittel sind in der Polyurethandispersion c) in Mengen von 2 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 8 Gew.-% vorhanden.

Das erhaltene Polyurethandispersion c) ist in der Powderslurry mit einem Anteil von 0,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-% vorhanden.

Die Herstellung der festen Pulverlacke erfolgt nach bekannten Methoden (vgl. z,.B. Produkt-Information der Firma BASF Lacke + Farben AG, "Pulverlacke", 1990) durch Homogenisieren und Dispergieren, beispielsweise mittels eines Extruders, Schneckenkneters u.ä.. Nach Herstellung der Pulverlacke werden diese durch Vermahlen und ggf. durch Sichten und Sieben für die Dispergierung vorbereitet.

Aus dem Pulver kann anschließend durch Naßvermahlung oder durch Einrühren von trocken vermahlenem Pulverlack die wäßrige

Pulverklarlack-Dispersion hergestellt werden. Besonders bevorzugt wird die Naßvermahlung.

Die vorliegende Erfindung betrifft demgemäß auch ein Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Pulverlackdispersion auf der Basis der beschriebenen Komponente A , die erfindungsgemäß in der Komponente B dispergiert wird.

Nach der Dispergierung der Komponente A in der Komponente B wird ggf. vermahlen, der pH-Wert auf 4,0 bis 7,0, vorzugsweise 5,5 bis 6,5 eingestellt und filtriert.

Die mittlere Korngröße liegt zwischen 1 und 25 µm, vorzugsweise unter 20 µm. Besonders bevorzugt bei 3 bis 10µm. Der Festkörpergehalt der wäßrigen Pulverklarlack-Dispersion liegt zwischen 15 und 50 %.

Der Dispersion können vor oder nach der Naßvermahlung bzw. dem Eintragen des trockenen Pulverlackes in das Wasser 0 bis 5 Gew.% eines Entschäumergemisches, eines Ammonium und/oder Alkalisalzes, eines carboxylfunktionellen oder nichtionischen Dispergierhilfsmittels, Netzmittels und/oder Verdickergemisches sowie der anderen Additive zugesetzt werden. Vorzugsweise werden erfindungsgemäß Entschäumer, Dispergierhilfs-, Netz- und/oder Verdickungsmittel zunächst in Wasser dispergiert. Dann werden kleine Portionen des Pulverklarlackes eingerührt. Anschließend werden noch einmal Entschäumer, Dispergierhilfs-, Verdickungs- und Netzmittel eindispergiert. Abschließend werden nochmals in kleinen Portionen Pulverklarlacke eingerührt.

Die Einstellung des pH-Wertes erfolgt erfindungsgemäß vorzugsweise mit Ammoniak oder Aminen. Der pH-Wert kann hierbei zunächst ansteigen, daß eine stark basische Dispersion entsteht. Der pH-Wert fällt jedoch innerhalb mehrerer Stunden oder Tage wieder auf die oben angeführten Werte.

Eine andere Variante zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pulverklarlack-Dispersion besteht darin, daß eine flüssige Schmelze der Bindemittel und Verletzter sowie ggf. der Zusatzstoffe c) der Komponente A gemischt, in eine Emulgiervorrichtung vorzugsweise unter Zusatz von Wasser und Stabilisatoren gegeben, die erhaltene Emulsion abgekühlt und filtriert werden.

Um eine hohe Mischgüte erzielen zu können, ist es wesentlich, die Mischung lösemittelfrei in der Schmelze durchzuführen. Demgemäß werden die polymeren Komponenten als viskose Harzschmelzen in die Dispergieraggregate eingespeist.

Dazu müssen Bindemittel und Vernetzer aufgeschmolzen werden. Das Verhältnis von Vernetzern zu Bindemitteln beträgt 0,6 bis 1:1,4, bevorzugt 0,8:1 bis 1:1,2., Vorzugsweise werden Vernetzer und Bindmittel in getrennten Behältern erhitzt. Die Temperatur wird dabei so ausgewählt, daß beide Komponenten aufgeschmolzen sind und deren Viskosität eine weitere Verarbeitung, insbesondere Förderung erlaubt. Je höher die Temperatur der Schmelze, desto geringer die Viskosität, und desto bessere Mischgüten sind erzielbar. Allerdings muß weitgehend eine Vernetzungsreaktion ausgeschlossen werden. Die Vernetzungsreaktion läuft bei höheren Temperaturen deutlich schneller ab. Daher besteht nur ein enges Temperatur-Zeit-Fenster, in dem die zur Verfügung stehende Verweilzeit bis zum Abkühlen ausreichend lang ist, und gleichzeitig eine gute Emulgierung möglich ist. Um dieses möglichst effizient zu nutzen, werden die Bindemittel- und Vernetzerschmelze erst unmittelbar vor der Mischzone zusammengeführt.

Vor der Förderung der Komponenten durch die Anlage kann diese vorzugsweise mit Dampf auf die gewünschte Prozeßtemperatur erwärmt werden. Anschließend werden die geschmolzene Bindemittel-Additiv-Mischung und die Vernetzersschmelze in vorzugsweise getrennten, beheizten Zuleitungen mit Pumpen durch die gesamte Anlage befördert und in einen Mischer dosiert. Über den Volumenstrom der Förderpumpen

läßt sich ein stöchiometrisches Verhältnis von Bindemitteln/Additivmischung und Vernetzerschmelze einstellen.

Die flüssige Mischung wird anschließend sofort in Wasser emulgiert. Hierbei wird der organischen Phase und/oder dem Wasser ein Emulgator zugesetzt. Im Falle des Einsatzes eine wäßrigen Emulgator/Stabilisator-Lösung wird unter Druck auf eine Temperatur in der Nähe der Mischungstemperatur erwärmt und darin die flüssige Bindemittel-Vernetzer-Mischung emulgiert.

Mischen und Emulgieren kann in zwei getrennten oder in einer mehrstufigen, Maschine realisiert werden. Die zweite Lösung hat aus Vernetzungsgründen deutliche Vorteile, da hier die Verweilzeit bei den hohen Temperaturen minimiert wird. Ggf. vorhandenes organisches Lösemittel kann nachfolgend direkt durch Vakuumdestillation bei niedrigen Temperaturen von der wäßrigen Phase abgetrennt werden.

Im Anschluß an die Emulgierung wird sofort eine Abkühlung durchgeführt. Dies muß so realisiert werden, daß zum einen kein Verkleben der dispersen Harzpartikeln auftritt, zum anderen die Verweilzeit bis zu dem Zeitpunkt, an dem keine Vernetzungsreaktion mehr stattfinden kann, möglichst kurz ist. Dieses Ziel kann z. B. durch Einsatz eines Wärmetauschers, Abkühlen durch Einspritzen von kaltem Wasser oder durch Verdüsen der Emulsion in kaltes Wasser erreicht werden.

Um Vernetzungsreaktionen während der Misch-, Emulgier- und Abkühlphase auszuschließen, muß die Verweilzeit vom Beginn der Misch- bis zum Ende der Abkühlphase möglichst kurz gehalten werden. Diese liegt bei weniger als 5 s, vorzugsweise weniger als 1 s. Daher werden kontinuierliche Verfahren bevorzugt. Hierfür werden Maschinen wie Rotor-Stator-Dispergierapparate (Zahnkolloid- oder Naßrotormühlen, Zahnkranz-Dispergiermaschinen, Intensivmischer) sowie statische Mischer eingesetzt.

Zum anschließenden Emulgieren in Wasser kann die Bindemittel-Vernetzer-Mischung in Wasser bzw. der Komponente B verdüst werden. Werden ausreichende Feinheiten nicht erreicht, können wiederum Rotor-Stator-Aggregate oder statische Mischer eingesetzt werden. Eine weitere Steigerung des lokalen Leistungseintrages ist durch den oben beschriebenen Einsatz eines Hochdruckhomogenisators möglich. Hierbei wird die Emulsion bei Drücken im Bereich von 100-1500 bar, vorzugsweise 100 bis 1000 bar, besonders 100 bis 200 bar, durch feine Öffnungen gepreßt, was zu einer deutlichen Verringerung der Tröpfchengröße und somit zu einer größeren Stabilität der Emulsion während der Lagerung führt.

Die vorgestellten Mikronisierungsvarianten führen zu lösemittelfreien Dispersionen mit den mittleren Partikelgrößen im Bereich von 100 - 10000, vorzugsweise 150 bis 6000, besonders bevorzugt 400 bis 4000, höchst bevorzugt 600-3500 nm und sind somit noch feinteiliger als die durch Naßmahlung von Pulverlacken nach dem Stand der Technik herstellbaren wäßrigen Dispersionen (Partikelgröße 3-20 µm).

Mit dem geschriebenen Verfahren lassen sich feinteilige Polymerdispersionen herstellen, denen Molekulargewichte im Bereich von 1000 bis 20000, bevorzugt 1000 bis 10000, besonders bevorzugt 1500 bis 6000, höchst vorzugsweise 1500 bis 4000 g/mol liegen.

Die erfindungsgemäße Pulverklarlack-Dispersion läßt sich als Überzug von Basislacken, vorzugsweise in der Automobilindustrie, verwenden. Besonders geeignet ist die Klarlackdispersion für Wasserbasislacke auf Basis eines Polyesters, Polyurethanharzes und eines Aminoplastharzes.

Die erfindungsgemäßen Pulverklarlack-Dispersionen lassen sich mit den aus der Flüssiglacktechnologie bekannten Methoden aufbringen. Insbesondere können sie mittels Spritzverfahren aufgebracht werden.

Die auf die Basislackschicht aufgebrachten Pulverklarlack-Dispersionen werden regelmäßig vor dem Einbrennen abgelüftet. Dies geschieht zweckmäßigerweise zunächst bei Raumtemperatur und anschließend bei leicht erhöhter Temperatur. In der Regel beträgt die erhöhte Temperatur 40 bis 70°C, vorzugsweise 50 bis 65°C. Das Ablüften wird für 2 bis 10 Minuten, vorzugsweise 4 bis 8 Minuten bei Raumtemperatur durchgeführt. Bei erhöhter Temperatur wird nochmals während derselben Zeitspanne abgelüftet.

Das Einbrennen kann bereits bei Temperaturen von 130°C durchgeführt werden. Durchführbar ist das Einbrennen bei 130 bis 180°C, vorzugsweise 135 bis 155°C.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können Schichtdicken von 30 bis 50, vorzugsweise 35 bis 45 µm erreicht werden. Klarlacke mit vergleichbarer Qualität konnten bisher nach dem Stand der Technik unter Einsatz von Pulverklarlacken nur durch Auftrag von Schichtdicken von 65 bis 80 µm erreicht werden.

Im folgenden wird die Erfindung unter Bezugnahme auf die Beispiele näher beschrieben:

A. Herstellung des pulverisierten Harzes

21,1 T Xylol werden vorgelegt und auf 130 °C erwärmt. Zu der Vorlage werden bei
130 °C binnen 4 h über zwei getrennte Zulaufbehälter Initiator: 4,5 T TBPEH (tert.-
Butylperethylhexanoat) gemischt mit 4,86 T Xylol und Monomere:

10,78 T Methylmethacrylat, 26,5 T n-Butylmethacrylat, 17,39 T Styrol und 22,95 T
Glycidylmethacrylat zudosiert. Anschließend wird auf 180 °C erwärmt und im

Vakuum < 100 mbar das Lösemittel abgezogen.

B. Herstellung des Pulverklarlacks

77,5 T Acrylatharz, 18,8 T Dodecandisäure (s. Härter), 2 T Tinuvin 1130
(UV-Absorber), 0,9 T Tinuvin 144 (HALS), 0,4 T Additol XL 490 (Verlaufsmittel) und
0,4 T Benzoin (Entgasungsmittel) werden innig auf einem Henschel-Fluidmischer
vermischt, auf einem BUSS PLK 46 Extruder extrudiert, auf einer Hosohawa
ACM 2-Mühle vermahlen und über ein 125 µ m Sieb abgesiebt.

C. Nicht-ionisch stabilisierte Powderslurry

1. Herstellerbeispiel

1.1 Herstellung einer Polyester-Ausgangsstufe

40,71 Gew. Teile Pripol 1013 (handelsübliche Dimerfettsäure der Firma Unichema), 22,413 Gew. Teile Hexandiol, 12,051 Gew. Teile Isophthalsäure werden in einem Laborkessel langsam auf max. 220°C erhitzt bis die Säurezahl kleiner 4 ist. Dann wird das Produkt auf 80°C abgekühlt und mit 24,025 Gew.-Teile Methylethylketon verdünnt.

1.2 Herstellung der nicht-ionischen Polyurethandispersion c)

29,155 Gew. Teile der Polyester-Ausgangsstufe werden in einem Reaktor vorgelegt und mit 4,667 Gew. Teilen Carbowax MPEG 2000, 0,422 Gew. Teilen Trimethylolpropan und 5,195 Gew. Teilen Isophorondiisocyanat und 0,031 Gew. Teilen Dibutylzinnlaurat versetzt. Das Reaktionsgemisch wird auf 90°C erwärmt, bis der NCO-Gehalt im Bereich von 0,50 – 0,70 % liegt. Dann werden bei 90°C 0,367 Gew.

Teile Neopentylglykol und 0,281 Gew. Teile Trimethylolpropan zugesetzt. Wenn der NCO-Wert kleiner 0,25 % ist, werden 13,912 Gew. Teile Butylglykol bei 90°C Reaktortemperatur zugesetzt. Anschließend werden 45,97 Gew. Teile delonsiertes Wasser binnen einer Stunde bei 70 – 90°C unter starkem Rühren dem Reaktor zugesetzt, wodurch die nicht-ionische Polyurethan-Dispersion c) resultiert.

2. Ausführungsbeispiel:

670 g Wasser, 30 g nicht-ionische Polyurethandispersion gemäß Herstellerbeispiel 1.2, 300 g pulverisiertes Harz, 1,9 g Antischaummittel Troykyd D777 der Fa. Troy Chemical Co., 26,3 g Urethanverdicker Acrysol RM8 der Fa. Rohm und Haas wurden in dieser Reihenfolge unter Rühren eingewogen und anschließend 10 min. dissolviert (20m/sec). Anschließend wurde dieser Ansatz in einer Laborsandmühle SMC ca. 3 ½ Std. mit Mahlkörpern dispergiert. Die mittlere Teilchengröße nach der Mahlung betrug 4 µm.

Das Mahlgut wurde mit 0,5 % Byk 345 (siliconhaltiges Verlaufsmittel), 10 %-ige wäßriger DMEA-Lösung zum Einstellen eines pH-Wertes von 6,0 versetzt und mit Wasser auf Spritzviskosität eingestellt (300 mPas bei 1000 s^{-1}).

3. Vergleichsbeispiel:

670 g Wasser, 1,9 g Dispergiermittel Orothan 731 K der Fa. Rohm und Haas, 0,19 g Triton 100 der Fa. Rohm und Haas, 300 g pulverisiertes Harz, 1,9 g Antischaummittel Troykyd D777 der Fa. Troy Chemical Co., 26,3 g Urethanverdicker Acrysol RM8 der Fa. Rohm und Haas wurden in dieser Reihenfolge unter Rühren eingewogen und anschließend 10 min. dissolviert (20 m/sec.). Anschließend wurde dieser Ansatz in einer Laborsandmühle SMC ca. 3 ½ Std. mit Mahlkörpern dispergiert. Die mittlere Teilchengröße nach der Mahlung betrug 5 µm.

Das Mahlgut wurde mit 0,5 Byk 345 (siliconhaltiges Verlaufsmittel), 10 %-iger wäßriger DMEA-Lösung zum Einstellen eines pH-Wertes von 6,0 versetzt und mit Wasser auf Spritzviskosität eingestellt (300 mPas bei 1000 s^{-1}).

D. Applikation der Beispiele C2 und C3 (Vergleichsbeispiel)

Auf ein gefülltes Bonderblech wurde der silbermetallic WBL (Würzburger System, PAT EP 0 228 003 B2 oder DE 38 25 278 und Folgepatente) in einer Schichtdicke von 12 µm Trockenfilm appliziert, 10 min. bei RT, 10 min. bei 80 ^{0}C getrocknet. Danach wurde naß in naß die Pulverslurry in einer Schichtdicke von 40 bis 50 µm Trockenfilm appliziert und 10 min. bei RT abgelüftet, 6 min. bei 50 ^{0}C vorgetrocknet und anschließend 30 min. bei 145 ^{0}C eingebrannt.

Der Klarlackfilm aus dem Ausführungsbeispiel C2. zeichnet sich durch eine deutlich geringere Tendenz zur Rißbildung aus. Das Halbfabrikat (Mahlgut) und der Naßlack haben eine geringere Sedimentationsneigung als die Naßlacke des Vergleichsbeispiels C3.. Desweiteren ist der Mahlgutansatz besser temperaturbelastbar und scherstabiler.

Patentansprüche

1. Wäßrige Pulverklarlack-Dispersion bestehend aus einer festen, pulverförmigen Komponente A und einer wäßrigen Komponente B, wobei

Komponente A. ein Pulverklarlack ist enthaltend

a) wenigstens ein epoxidhaltiges Bindemittel mit einem Gehalt von 25 bis 45 Gew.%, vorzugsweise 30 bis 35 Gew.% an glycidylhaltigen Monomeren ggf. mit einem Gehalt an vinylaromatischen Verbindungen, vorzugsweise Styrol,

b) wenigstens ein Vernetzungsmittel, vorzugsweise geradkettige, aliphatische Dicarbonsäuren und/oder carboxyfunktionelle Polyester und

c) ggfs. Katalysatoren, Hilfsstoffe, pulverklarlacktypische Additive wie Entgasungsmittel,Verlaufsmittel,UV-Absorber, Radikalfänger, Antioxidantien

und

Komponente B. eine wäßrige Dispersion ist enthaltend

a) wenigstens einen nicht-ionischen Verdicker und

b) ggfs. Katalysatoren, Hilfsstoffe, Entschäumungsmittel, Netzmittel, Antioxidantien, UV-Absorber, Radikalfänger, Biozide, geringe Mengen Lösemittel, Verlaufsmittel, Neutralisierungsmittel, vorzugsweise Amine und/oder Wasserrückhaltemittel und

c) ein Dispergiermittel in Form einer nicht-ionischen Polyurethandispersion.

2. Wäßrige Pulverklarlack-Dispersion nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß deren pH-Wert zwischen 4,0 - 7,0, vorzugsweise 5,5 und 6,5 liegt.

3. Wäßrige Pulverklarlack-Dispersion nach Anspruch 1 oder 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß deren Gehalt an vinylaromatischen Verbindungen höchstens 35, vorzugsweise 10 - 25 Gew.% beträgt bezogen auf Komponente Aa).

4. Wäßrige Pulverklarlack-Dispersion nach einem der Ansprüche 1- 3, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die epoxidfunktionellen Bindemittel epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharze sind, wobei die eingesetzten epoxidfunktionellen Monomere, vorzugsweise Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat und Allylglycidylester sind.

5. Wäßrige Pulverklarlack-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 - 4, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Korngröße höchstens 20 µm, vorzugsweise 3 bis 10 µm ist.

6. Wäßrige Pulverklarlack-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 - 5, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die nicht-ionische Polyurethandispersion c) enthält:
 1. wenigstens eine organische Komponente mit wenigstens zwei reaktiven Wasserstoffatomen,
 2. einen monofunktionalen Polyether und
 3. ein Polyisocyanat.

7. Wäßrige Pulverklarlack-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß die nicht-ionische Polyurethandispersion c)
 1. wenigstens eine organische Komponente mit wenigstens zwei reaktiven Wasserstoffatomen,
 2. einen nicht-ionischen Stabilisator hergestellt durch Reaktion
 i. eines monofunktionale Polyethers mit einer polyisocyanathaltigen Komponente zur Herstellung eines Isocyanatzwischenproduktes und
 ii. einer Komponente mit wenigstens zwei aktiven Aminogruppen und wenigstens zwei aktiven Hydroxylgruppen und
 3. wenigstens einer polyisocyanathaltigen Komponente.

8. Verfahren zur Herstellung der wäßrige Pulverklarlack-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 -7,
 dadurch gekennzeichnet, daß
 I. aus einer festen, pulverförmigen Komponente A und einer wäßrigen Komponente B eine Dispersion hergestellt wird, wobei die Komponente A. ein Pulverklarlack ist enthaltend
 a) wenigstens ein epoxidhaltiges Bindemittel mit einem Gehalt von 25 bis 45 Gew.%, vorzugsweise 30 bis 35 Gew.% an glycidylhaltigen Monomeren ggf. mit einem Gehalt an vinylaromatischen Verbindungen, vorzugsweise Styrol,
 b) wenigstens ein Vernetzungsmittel, vorzugsweise geradkettige, aliphatische Dicarbonsäuren und/oder carboxyfunktionelle Polyester und
 c) ggfs. Katalysatoren, Hilfsstoffe, pulverklarlacktypische Additive wie Entgasungsmittel, Verlaufsmittel, UV-Absorber, Radikalfänger, Antioxidantien und

Komponente B. eine wäßrige Dispersion ist enthaltend

a) wenigstens einen nicht-ionischen Verdicker und

b) ggfs. Katalysatoren, Hilfsstoffe, Entschäumungsmittel, Dispersionshilfsmittel, Netzmittel, vorzugsweise carboxyfunktionelle Dispergiermittel, Antioxidantien, UV-Absorber, Verlaufsmittel, Neutralisierungsmittel, vorzugsweise Amine, Radikalfänger, geringe Mengen Lösemittel, Biozide und/oder Wasserrückhaltemittel und

c) ein Dispergiermittel in Form einer nicht-ionischen Polyurethandispersion,

II. die aus den Komponenten A und B hergestellte Dispersion ggfs. vermahlen wird,

III. der pH-Wert der Dispersion auf 4,0 bis 7,0, vorzugsweise 5,5 bis 6,5 eingestellt und filtriert wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die wäßrige Pulverklarlack-Dispersion aus den Komponenten A und B durch Naßvermahlung hergestellt wird.

10. Verwendung der wäßrigen Pulverklarlack-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Beschichtung von lackierten und nicht lackierten Automobilkarosserien aus Metallblech und/oder Kunststoff mittels elektrostatisch unterstützter Hochrotation oder pneumatischer Applikation.